



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



⑪ Veröffentlichungsnummer: **0 504 870 A2**

⑫

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

⑬ Anmeldenummer: **92104775.9**

⑮ Int. Cl.5: **C04B 40/00, // (C08L1/26,3:08,
5:00,33:08,51:02,61:00)**

⑭ Anmeldetag: **19.03.92**

⑯ Priorität: **20.03.91 DE 4109092**

⑰ Anmelder: **HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT
Postfach 80 03 20
W-6230 Frankfurt am Main 80 (DE)**

⑰ Veröffentlichungstag der Anmeldung:
23.09.92 Patentblatt 92/39

⑰ Erfinder: **Girg, Friedrich
Wallbacher Strasse 36
W-6270 Idstein 2 (DE)**
Erfinder: **Böhme-Kovac, Jozef
Niersteiner Strasse 25
W-6501 Dexheim (DE)**

⑯ Benannte Vertragsstaaten:
AT DE ES FR GB IT

⑯ **Baustoffprodukte enthaltend organische Polymere als Verdicker.**

⑯ **Baustoffprodukte, wie beispielsweise Spachtelmasse, Klebstoffe, Dispersionsfarben, Kunststoffputze, Fugenmassen und dgl. enthaltend eine Mischung aus**

- a) **mindestens 10 Gew.-%, insbesondere 10 bis 99 Gew.-%, eines wasserlöslichen Derivates, natürlichen Polymeren,**
- b) **1 bis 89 Gew.-% eines Alkali- oder Ammoniumsalzes eines vernetzten, gegebenenfalls mit Stärke gepropften Polyacrylates**
- c) **0 bis 60 Gew.-% eines wasserlöslichen Alkali- oder Erdalkalisalzes von Arylsulfonsäure-Formaldehyd-Kondensationsprodukten oder eines sulfonsäuremodifizierten Polykondensationsprodukts aus Melamin und Formaldehyd.**

EP 0 504 870 A2

Es ist bekannt, daß Derivate natürlicher Polymere wie Celluloseether, Xanthangums, Guarderivate in Abhängigkeit von ihrer Kettenlänge und Konzentration die Viskosität in wäßrigen Medien in beträchtlichem Maße erhöhen können. Die damit verbundenen physikalischen Effekte ergeben die Möglichkeit, diese Substanzen als Verdickungsmittel, Wasserretentionsmittel, Schutzkolloide, Dispergiermittel, Stabilisatoren 5 und Bindemittel bei zahlreichen industriellen Anwendungen zu nutzen. Die Vielfalt der Eigenschaften dieser Polymeren erlaubt eine komplexe Verwendung in sehr unterschiedlichen Industrie- und Produktbereichen. Hierzu zählen Baustoffe, Anstrichmittel, Klebstoffe, Wasch- und Reinigungsmittel, Kosmetika, Lebensmittel, Pharmazeutika, Produkte der Textil-, Leder, Papier-, Keramik-Industrie.

Die entscheidende und wichtigste Kenngröße der Polymere ist die in wäßriger Lösung gemessene 10 Viskosität bei festgelegten Konditionen (Konzentrationen, Temperatur, Meßgerät, Schergefälle). Für viele Anwendungen werden Polymere benötigt, die in Wasser gelöst hohe Viskositäten ergeben, womit eine hohe Verdickungswirkung und Wasserrentention sowie eine deutliche Stabilitätsverbesserung, möglichst schon bei relativ geringen Konzentrationen der Polymere, erreicht werden können.

Viele Maßnahmen zielen darauf ab, die Viskositätserhörende Wirkung der Polymere zu erhöhen und 15 deren Wirtschaftlichkeit und Effektivität zu steigern. Eine besonders sorgfältige Auswahl der Ausgangsrohstoffe (bei Celluloseethern hochwertige Chemiezellstoffe oder Baumwoll-Linters), verbunden mit Übermäßigen Kettenabbau vermeidenden chemischen Umsetzungen (z.B. Veretherung) und besondere Maßnahmen zur schonenden Trocknung und Konfektionierung (Feinmahlung) bilden die Voraussetzung dafür, daß ein hoher Polymerisationsgrad erhalten bleibt und hochviskose Makromolekularsubstanzen hergestellt werden 20 können. Darüberhinaus kann die Kettenlänge der Polymeren durch geeignete chemische Reaktionen verlängert werden, z.B. durch Vernetzungsreaktionen mit dichlorierten Aromaten oder Olefinen.

Die genannten Maßnahmen und Entwicklungen ergeben beispielsweise bei Celluloseethern Viskositätsbereiche (als 2 %ige wäßrige Lösung gemessen) von über 100 000 mPa.s, in Ausnahmefällen bis zu 400 000 mPa.s. Trotz schonender Konfektionierung (Feinmahlung) zu gebrauchsfähigen Pulverprodukten erfolgt 25 doch ein teilweise signifikanter Kettenabbau der Polymere, der zwangsläufig zu verringerten Viskositäten führt. Damit verbunden sind wirtschaftliche Nachteile, zumal hochwertige Rohstoffe teuer einstehen und ein aufwendiger Herstellprozeß mit verringriger Ausbeute hierfür erforderlich ist.

Es ist weiter bekannt, daß Polyacrylate in Form ihrer Alkali- und Ammoniumsalze als wertvolle Verdickungsmittel zur Steuerung der Rheologie wäßriger Systeme, z.B. in Dispersionfarben, pastösen 30 Spachtelmassen und Klebstoffen, eingesetzt werden. Eine Besonderheit stellen die vernetzten bzw. vernetzten und zusätzlich mit Stärke gepropften Polyacrylate dar, die als sogenannte Superabsorbents (auch SAPs genannt) in Hygieneartikeln (Windeln, Binden), in der Landwirtschaft und im Gartenbau, bei dem Transport empfindlicher Lebensmittel, in der Pharmazie, Kosmetik, im Tunnelbau, als Schlammverfestiger und zur Abdichtung von Deponien in steigendem Maße eingesetzt werden.

Die Fähigkeit dieser Polymeren, große Volumina wäßriger Flüssigkeiten unter Bildung einer stabilen 35 Gelstruktur zu absorbieren und auch bei Belastung festzuhalten, ist die Voraussetzung für die erfolgreiche Anwendung auf den vorbeschriebenen Gebieten. Trotz der ausgeprägten Eigenschaft, außergewöhnlich hohe Mengen wäßriger Flüssigkeiten (bis zum 400- bis 1000-fachen des Eigengewichts) aufzunehmen und "festzuhalten", ergaben versuchsweise Anwendungen der SAPs in den Bereichen Baustoffe, Anstrichmittel 40 und Klebstoffe zwar eine teilweise deutlich feststellbare Verdickungswirkung ohne auch nur annähernd das gleichfalls für o.g. Systeme erforderlich hohe Wasserrückhaltevermögen der natürlichen Polymere (wie z.B. bei Celluloseethern) zu erreichen.

Es ist außerdem bekannt, daß Alkali- und Erdalkalisalze der Kondensationsprodukte von Arylsulfonsäuren, d.h. von Phenolsulfosäuren und Naphthalinsulfosäuren mit Formaldehyd als Stabilisierungshilfsmittel, 45 Dispergiermittel, Plastifiziermittel und Verflüssiger in verschiedenen Industriezweigen Verwendung finden. Besondere Bedeutung besitzen die genannten Kondensationsprodukte als Plastifizierungs- und Verflüssigungsmittel bei der Beton- und Mörtelherstellung in der Bauindustrie.

Die hohe Dispergierfähigkeit und Verflüssigungswirkung führt insbesondere bei hoher Dosierung in Mörtel und Beton zu starker Absonderung eines Wasser-Bindemittel-Slurries, wodurch die anfangs vorhandene gute Plastizität und Verarbeitbarkeit infolge hoher Eigenverdichtung während der Lagerung des Mörtels oder Betons weitgehend verloren geht.

Es besteht der Wunsch nach einer einfachen und kostengünstigen Methode, die Viskositätsbereiche der natürlichen Hochpolymeren in wäßrigen Medien deutlich zu erhöhen und damit die Verdickungswirkung erheblich zu verbessern.

Überraschend wurde nun gefunden, daß mit Kombinationen aus wasserlöslichen natürlichen Polymeren 55 oder deren Derivaten wie Celluloseether, Xanthangums, Guarderivate, Stärkeether, Johanniskernmehl mit Alkali- und Ammoniumsalzen von vernetzten und gegebenenfalls zusätzlich mit Stärke gepropften Polyacrylaten, in der Technik als Superabsorbents bezeichnet, und gegebenenfalls mit Zusätzen von Alkali-

und Erdalkalisalzen von Kondensationsprodukten der Naphthalinsulfonsäure bzw. Phenolsulfonsäure mit Formaldehyd oder mit sulfonsäuremodifizierten Polykondensationsprodukten aus Melamin und Formaldehyd Viskositätsbereiche in wäßrigen Medien erreicht werden, die in erheblichem Maße über denen der genannten Ausgangssubstanzen liegen. Auch Kombinationen der genannten natürlichen Polymeren oder 5 deren Derivaten mit den Superabsorbents allein ergeben eine signifikante Steigerung der Viskositätsbereiche gegenüber denen der eingesetzten Ausgangsprodukte.

Gegenstand der Erfindung sind Baustoffprodukte enthaltend eine Mischung aus

a) mindestens 10 Gew.-%, insbesondere 10 bis 99 Gew.-%, vorzugsweise 40 bis 90 Gew.-% eines wasserlöslichen natürlichen Polymeren und deren Derivate,
 10 b) 1 bis 89 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 60 Gew.-% eines Alkali- oder Ammoniumsalzes eines vernetzten, gegebenenfalls mit Stärke gepropften Polyacrylats und
 c) 0 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 40 Gew.-% eines wasserlöslichen Alkali- oder Erdalkalisalzes von Arylsulfonsäure-Formaldehyd-Kondensationsprodukten oder eines sulfonsäuremodifizierten Polykondensationsprodukts aus Melamin und Formaldehyd.

15 Unter dem Begriff "Baustoffprodukte" sind hier und im folgenden Spachtelmassen, Klebmittel, Dispersionsfarben, Kunststoffputze, Fugenmassen und andere Produkte dieser Art zu verstehen.

Zur Erhöhung der Viskosität enthalten diese Produkte eine Mischung der oben genannten Komponenten a) bis c) in der angegebenen Zusammensetzung. Diese Komponenten sollen im folgenden näher beschrieben werden.

20 a) Wasserlösliche natürliche Polymere und deren Derivate

Hierfür kommen bevorzugt folgende Produkte in Frage:

1. Celluloseether

Die Viskositätsgrenzen dieser Celluloseether liegen üblicherweise bei 10 - 500 000, insbesondere 50-150 000 mPa.s (gemessen als 2 %ige wäßrige Lösung mit Höppler-Kugelfall Viskosimeter bei 20 °C in dest. Wasser). Die in der Praxis wichtigsten Celluloseether haben folgende Veretherungsdaten:

		<u>DS</u>	<u>MS</u>
	Methylcellulose	1,4 - 2,3	
30	Methylhydroxyethylcellulose	1,3 - 2,0	0,05 - 0,5
	Methylhydroxypropylcellulose	1,3 - 2,2	0,1 - 1,0
	Hydroxyethylcellulose	-	1,8 - 3,5
35	Hydroxyethylhydroxypropyl-cellulose		MS HE: 0,9 - 1,2 MS HP: 0,6 - 0,9
	Hydroxypropylcellulose	-	2 - 3,5
	Ethylhydroxyethylcellulose	0,7 - 1,2	0,8 - 2,7
40	Carboxymethylcellulose	0,5 - 1,5	-
	Carboxymethylhydroxyethyl-cellulose	0,3 - 0,6	0,3 - 2,3
45	Alkoxy-hydroxypropyl-hydroxy-ethylcellulose	-	1,5 - 3,5
	Alkoxy-Gruppe: gerad-kettig oder verzweigt, 2 - 8 C-Atome, 0,05 - 50 % bezogen auf Gewicht des substituierten Celluloseethers		
50	Carboxymethylierte Methyl-hydroxyethyl- oder Methyl-hydroxypropylcellulose	DS OCH ₃ 1,3 - 2,0 1,3 - 2,2	MS 0,05 - 0,5 0,1 - 1,0

55 2. Stärkeether

5	Hydroxypropylstärke: Carboxymethylstärke: Hydroxypropylcarboxymethylstärke: Viskositätsgrenzen:	MS 0,1 - 0,8 DS 0,1 - 0,8 DS 0,1 - 0,5/MS 0,1 - 0,8 1 - 10 000 mPa·s (2 %ige wäßrige Lösung) gemessen mit Höppler-Viskosimeter bei 20 °C und in dest. Wasser
---	--	---

3. Guar Gum Derivate

10	Guar Endospermmehl (natürliches Galaktomannan) Viskosität (1 % in Wasser): (gem. mit Brookfield RVT, 25 °C 20 UpM)	100 - 20 000 mPa·s
15	Carboxymethylguar Viskosität (3 % in Wasser):	100 - 20 000 mPa·s
20	Hydroxypropylguar Viskosität (1 % in Wasser):	100 - 10 000 mPa·s
25	Carboxymethylhydroxypropylguar Viskosität (1 % in Wasser):	100 - 20 000 mPa·s
30	Kationisierter Guar (quaternäre Substitution DS ca. 0,13) Viskosität (1 % in Wasser):	100 - 20 000 mPa·s

4. XanthanGum

35	(Polysaccharide, anionisch, hergestellt durch Fermentation und Extraktion Xanthimonas campestris) Viskosität (1 % in Wasser):	100 - 10 000 mPa·s
----	---	--------------------

5. Johannisbrotkernmehl

6. Alginat

40 b) **Superabsorbents (SAPS)** Superabsorbents sind Gitterstrukturen auf Basis neutralisierter Polyacrylsäuren, die bei der Radikal-Copolymerisation der Monomeren mit kleinen Mengen bestimmter Vernetzungsmittel entstehen. Die Funktionalität und Reaktivität der Vernetzungsmittel ist von größter Bedeutung für die Eigenschaften eines Superabsorbents.

Für die Herstellung einer polymeren Gitterstruktur gibt es im wesentlichen 2 Prinzipien:

45 a) Das Gitter (Gitterstruktur) wird in einem Polymerisationsschritt, beginnend mit den Monomeren, synthetisiert, wobei bestimmte Vernetzungsagentien für die Verzweigung und Bildung der Gitterstruktur benötigt werden.

b) Ein vorsynthetisiertes geradkettiges oder verzweigtes Polymer wird vernetzt.

Für die Herstellung von SAPs besitzt die unter a) genannte Methode die weitaus größte Bedeutung; für spezielle Produkte wird Methode b) verwendet. Für den Polymerisationsprozeß werden verschiedene Techniken eingesetzt (z.B. Emulsions- und Gelpolymerisation). Dabei wird eine wäßrige Lösung des Monomers Acrylsäure mit kleinen Mengen eines Vernetzers (polyfunktionales Monomer) polymerisiert. Wasser dient als Verdünnungs- und Lösemittel (exothermer Prozeß) um zu hohe Temperaturen zu vermeiden. Die Polymerisation kann im Kessel oder mit Hilfe des Dünnschichtverfahrens erfolgen; Konzentrationen bis zu 60 % sind üblich.

55 Die Superabsorbents können auch mit Stärke gepropft werden. Diese Ppropfung mit Stärke erfolgt während des Polymerisations- und Vernetzungsprozesses im Eintopf-Verfahren. Durch Erhitzen der Stärke in Wasser wird diese aufgeschlossen und als Lösung zu Beginn des Polymerisationsprozesses zugegeben.

Der Stärkeanteil, bezogen auf SAP, kann 3 - 30 Gew.-% betragen.

Superabsorbents können nur im pH-Bereich von 4 bis 10 Wasser absorbieren; eine Neutralisation (teilweise) kann vor oder nach der Polymerisation vorgenommen werden. Das durch die Polymerisation entstandene Produkt ist ein feuchtes Gel, das mit einem Gel-Schneider zerkleinert und anschließend getrocknet wird.

Die Vernetzung zur Herstellung von SAPs erfolgt weitgehend über covalente Bindungen, d.h. durch Verwendung von polyfunktionalen Monomeren während der Polymerisation (Vernetzungsmittel mit Doppelbindungen).

Weitere Möglichkeiten für die Vernetzung über covalente Bindungen bieten polyfunktionale Moleküle

10 (Diepoxide, Azirine, Polyalkohole). Bereits vorhandene, gering vernetzte Polymer-Ketten werden mit den genannten Vernetzungsmitteln zusätzlich oberflächenvernetzt.

15 Dies erlaubt Kombinationen der guten Absorptionseigenschaften der gering vernetzten Superabsorbents (die eine hohe Absorptionsfähigkeit, aber hohe Mengen an Extrahierbarem und ein geringes Absorptionsverhältnis infolge Gel-Blockierung besitzen) mit den Vorteilen der hochvernetzten SAPs (keine Gelblockierung, bessere Absorptionskapazität und -stabilität unter Druckbeanspruchung).

20 Wichtige Vernetzungsreagenzien für die Herstellung von SAPs sind

- a) Methylenbisacrylamid; Vernetzer mit hoher Reaktivität, führt aber zu weniger druckstabilen SAPs;
- b) Diethylenglykoldialkylether; Vernetzer mit geringerer Reaktivität, wodurch SAP-Gele mit besseren elastischen Eigenschaften und höherer Stabilität unter Druckbeanspruchung hergestellt werden können;
- 25 c) Vinylverbindungen (Vinylether, Vinylester, Vinylphosphonsäure).

25 Zur Erzielung einer optimalen Vernetzungs- und Gitterstruktur der SAPs werden im Herstellungsprozeß Gemische von hoch- und gering-reaktiven Vernetzungsreagenzien eingesetzt, wobei durch entsprechende Variation der Mischungsverhältnisse der eingesetzten Vernetzungskomponenten die Dichte und Beschaffenheit der Gitterstrukturen über weite Bereiche verändert und den Erfordernissen entsprechend angepaßt werden können.

30 Als Komponente c) kommen in Frage:

- 1. Polykondensationsprodukte aus Naphthalinsulfonsäure mit Formaldehyd in Form ihrer Alkali-, Ammonium- und Erdalkalosalze;
- 2. Sulfonsäuremodifizierte Polykondensationsprodukte aus Melamin und Formaldehyd in Form ihrer Alkali- oder Ammoniumsalze.

35 Die pulverförmigen oder granulatförmigen Komponenten a), b) und gegebenenfalls c) können den Baustoffprodukten einzeln zugemischt werden oder man mischt zunächst die Komponenten a), b) und c) für sich allein und gibt diese Mischung dann zu den Baustoffprodukten. Das Einarbeiten dieser Komponenten in die Baustoffprodukte erfolgt durch übliche Rühr- und Mischprozesse, beispielsweise durch Kneten. Die Summe der Komponenten a), b) und c) in den Baustoffprodukten beträgt 0,01 bis 2, vorzugsweise 0,1 bis 0,5 Gew.-%, bezogen auf die Trockenmasse.

40 Die Komponenten a), b) und c) können auch während deren Herstellung miteinander gemischt werden, beispielsweise durch intensives Vermischen oder Verkneten vor oder nach dem Trockungsprozeß bei der Herstellung der jeweiligen Komponenten. Eine anschließende gemeinsame Feinmahlung ergibt besonders homogene und schnellwirksame Verdickungssysteme. Bei Kombinationen, die durch einfaches Mischen der Komponenten hergestellt werden, haben sich Superabsorbents mit einer Kornfeinheit < 0,1 mm als besonders gut geeignet erwiesen.

45 Die beschriebenen Mischungen zeigen im wässrigen Medium eine starke verdickende Wirkung. Daneben ist in Abhängigkeit von der jeweiligen Zusammensetzung dieser Mischungen teilweise ein stark strukturviskos Verhalten zu beobachten, das sich auf flüssig-pastöse Systeme überträgt und darin zu einer bemerkenswerten Strukturgebung führt. Die beschriebenen Mischungen eignen sich daher besonders gut als Additive für Baustoffprodukte. Hierzu gehören pastöse Fliesenkleber, Spachtel- und Fugenmassen (joint compounds in Pulverform oder pastös, mit Kunststoffdispersionen, Polyvinylalkoholen, Tierleim, Kasein als organisches Bindemittel) elastisch bzw. plastisch eingestellte Fugenmassen auf Polyacrylatbasis, Kunststoffdispersionsfarben.

50 Diese Verbesserung der Struktureigenschaften, verbunden mit einer gesteigerten Verdickungswirkung, durch die beschriebenen Kombinationen erlauben den völligen oder teilweisen Verzicht auf bisher erforderliche mineralische Verdickungs- und Strukturhilfsmittel, wie beispielsweise Bentonite, Attapulgite, hochdisperse Kieselsäuren. Der erhebliche Nachteil dieser anorganischen Verdicker, die starke Erhöhung des Schwindverhaltens während und nach Härtung bzw. Trocknung damit hergestellter Baustoffsysteme, kann durch die beschriebenen Kombinationen in hohem Maße verringert oder beseitigt werden. Darüberhinaus ergeben sich Kostenreduzierungen infolge verringriger Einsatzmengen der Kombinationen gegenüber den üblichen Dosierungen der natürlichen Polymere. Die beanspruchten Kombinationen verbessern zudem die

Verarbeitbarkeit und die Geschmeidigkeit von flüssigpastösen Systemen. Die oft störende Klebneigung bei Baustoffprodukten, die hochviskosen Celluloseether als Verdickungs- und Wasserretentionsmittel enthalten, wird durch Verwendung der genannten Kombinationen erheblich reduziert. Auch in Baustoffsysten auf mineralischer Basis wirken sich Zusätze der beanspruchten Kombinationen positiv auf die Verarbeitbarkeit aus. Die daraus resultierende verringerte Klebneigung erlaubt ein leichteres Glätten der Mörtel- und Putzmassen. Vorteilhaft zeigen sich diese Eigenschaften auch bei Betonmischungen (Unterwasserbeton, Spritzbeton, Pumpbeton), deren Homogenität, Stabilität und Pumpfähigkeit verbessert werden.

Beispiele:

10

Für die im folgenden beschriebenen Mischungen wurden folgende Einzelkomponenten eingesetzt:

15

	Viskositätsstufe gemessen in 2%iger wässriger Lösung	Veretherungsgrad	
		DS	MS
Methylhydroxyethylcellulose (1)	30 000	1,5	0,12
Methylhydroxyethylcellulose (2)	50 000	1,5	0,11
Methylhydroxyethylcellulose (3)	6 000	1,5	0,13
Methylhydroxyethylcellulose (4)	6 000	1,5	0,10
Methylhydroxyethylcellulose (5)	15 000	1,8	0,12
Methylhydroxyethylcellulose (6)	6 000	1,6	0,15
Methylhydroxyethylcellulose (7)	30 000	1,55	0,21
Methylhydroxyethylcellulose (8)	6 000	1,64	0,24
Methylhydroxyethylcellulose (9)	4 000	1,88	0,21
Hydroxyethylcellulose	6 000	-	2,1
Carboxymethylhydroxyethylcellulose	3 000	0,55	0,75
Ethylhydroxyethylcellulose	1 000	0,97	1,9
Methylhydroxipropylcellulose	4 000	1,88	0,21
Alkoxyhydroxypropylhydroxyethylcellulose	25 000	DS = OC ₃ H ₅ (OH)-OC ₄ H ₉ 0,05 MS = OC ₂ H ₄ 2,45	
Alkoxyhydroxypropylhydroxyethylcellulose	25 000	DS = OC ₃ H ₅ (OH)-OC ₄ H ₉ 0,08 MS = OC ₂ H ₄ 3,40	

40

45

50

55

EP 0 504 870 A2

	Viskositätsstufe gemessen in 2%iger wässriger Lösung	Veretherungsgrad		
		DS	MS	
5	Hydroxypropylstärke (vernetzt mit Epichlorhydrin)	1 300 (5%ige wässrige Lösung)	-	0,64
10	Guargum (Mepro Guar CSA 2000/50)	5 000 (1%ige Lösung)	-	-
15	Hydroxipropylguam (Jaguar ^(R) 8060)	4 000 (1%ige Lösung)	-	0,42
20	Carboximethylhydroxipropylguam (Jaguar ^(R) 8600)	3 800 (1%ige Lösung)	0,06	0,40
	Guargum, quaternär substituiert (Meyprofloc 130)	2 000 (1%ige Lösung)	quaternärer Substitutionsgrad = 0,13	
	Xanthangum (Rhodopol ^(R) 50 MD)	Ausgangsviskosität: 6300mPa.s (2%ige Lösung)		

25

30

35

40

45

50

55

	Gesamtabsorptionsfähigkeit in ention.		Zentrifugengenretention 0,9%ige NaCl-Lsg. (g/g)	Absorptionsfähigkeit unter Druck 0,9%ige NaCl-Lsg. (ml/g)	Extrahierbares (%)
	H ₂ O (g/g)	0,9%ige NaCl-Lsg. (g/g)			
Superabsorbent (1) Sanwet (R) IM 1500	500	50	32	15	7
Superabsorbent (2) Sanwet (R) IM 1000	1000	65	42	5	14
Superabsorbent (3) Sanwet (R) IM 50005	400	48	32	32	3

EP 0 504 870 A2

Naphthalinsulfinsäure-Formaldehyd Kondensationsprodukt; Na-Salz:		
	Eigenschaften	Typische Daten
5	Lieferform Konzentration (Aktivgehalt) Na-Sulfatgeb. Molare Masse pH-wert Viskosität (23 °C)	flüssig/pulverförmig 20 - 40 %ig/ 70 - 96 % 0 - 25 % 4 000 - 40 000 6,5 - 11 10 - 150 mPa.s fl. Produkte)

Melamin-Formaldehyd Kondensationsprodukt, sulfoniert; Na-Salz:		
	Eigenschaften	Typische Daten
15	Lieferform Konzentration (Aktivgehalt) Molare Masse pH-wert Dichte	flüssig/pulverförmig, Granulat ca. 20 %ig/ 80 - 100 % 20 000 - 30 000 8 - 12 flüssige Produkte: 1,1 g/m² Festprodukte: 1,7-1,9 g/cm³

20 25 Die Herstellung der im folgenden beschriebenen Mischungen der oben angegebenen Einzelkomponenten erfolgte durch einfaches Mischen der Komponenten in den angegebenen Mengenverhältnissen. Hierbei bedeutet GT jeweils Gewichtsteile.

30

35

40

45

50

55

		Viskosität der beschriebenen Kombination, gem. als X %ige wässrige Lsg. mPa's
5		
10	1 + 0,15 + 0,15	GT Methylhydroxyethylcellulose (1) GT Superabsorbent (1) GT Naphthalinsulfonsäure-Formaldehyd Kondensationsprodukt Na-Salz
15	2 + 0,21 + 0,009	1,7 GT Methylhydroxyethylcellulose (2) GT Superabsorbent (2) GT Naphthalinsulfonsäure-Formaldehyd Kondensationsprodukt Na-Salz
20	3 + 0,40 + 0,20	1,4 GT Methylhydroxyethylcellulose (3) GT Superabsorbent (1) GT Naphthalinsulfonsäure-Formaldehyd Kondensationsprodukt Na-Salz
25	4 + 0,2 + 0,2	1,6 GT Methylhydroxyethylcellulose (4) GT Superabsorbent (1) GT Naphthalinsulfonsäure-Formaldehyd Kondensationsprodukt Na-Salz
30	5 + 0,3 + 0,1	1,6 GT Methylhydroxyethylcellulose (5) GT Superabsorbent (2) GT Naphthalinsulfonsäure-Formaldehyd Kondensationsprodukt Na-Salz
35	6 + 0,2	1,8 GT Methylhydroxyethylcellulose (6) GT Superabsorbent (1)
40	7 + 0,5	0,5 GT Methylhydroxyethylcellulose (7) GT Superabsorbent (1)
45	8 + 0,4 + 0,2	1,4 GT Hydroxyethylcellulose GT Superabsorbent (1) GT Naphthalinsulfonsäure-Formaldehyd Kondensationsprodukt Na-Salz
50	9 + 0,2	1,8 GT Hydroxyethylcellulose GT Superabsorbent (1)

			Viskosität der beschriebenen Kombination, gem. als 2 %ige wäßrige Lsg. mPa's
5			
10	10	1,6 GT Hydroxiethylcellulose + 0,2 GT Superabsorbent (1) + 0,2 GT Naphthalinsulfonsäure-Formaldehyd Kondensationsprodukt Na-Salz	48 000 (als 2 %ige wäßrige Lösung)
15	11	1,4 GT Carboximethylhydroxiethylcellulose + 0,4 GT Superabsorbent (1) + 0,2 GT Naphthalinsulfonsäure-Formaldehyd Kondensationsprodukt Na-Salz	7 500 (als 2 %ige wäßrige Lösung)
20	12	1,7 GT Xanthangum + 0,3 GT Superabsorbent (1)	14 500 (als 2 %ige wäßrige Lösung)
25	13	1,4 GT Xanthangum + 0,4 GT Superabsorbent (1) 0,2 GT Naphthalinsulfonsäure-Formaldehyd Kondensationsprodukt Na-Salz	18 200 (als 2 %ige wäßrige Lösung)
30	14	1,4 GT Methylhydroxipropylcellulose + 0,4 GT Superabsorbent (1) + 0,2 GT Naphthalinsulfonsäure-Formaldehyd Kondensationsprodukt Na-Salz	51 000 (als 2 %ige wäßrige Lösung)
35	15	1,4 GT Ethylhydroxiethylcellulose + 0,4 GT Superabsorbent (1) + 0,2 GT Naphthalinsulfonsäure-Formaldehyd Kondensationsprodukt Na-Salz	43 000 (als 2 %ige wäßrige Lösung)
40	16	1,7 GT Alkoxy-hydroxypropyl-hydroxyethyl-cellulose (1) + 0,3 GT Superabsorbent	78 000 (als 2 %ige wäßrige Lösung)
45	17	1,7 GT Alkoxy-hydroxypropyl-hydroxy-ethylcellulose + 0,2 GT Superabsorbent (1) + 0,1 GT Naphthalinsulfonsäure-Formaldehyd Kondensationsprodukt Na-Salz	80 000 (als 2 %ige wäßrige Lösung)
50	18	1,2 GT Methylhydroxyethylcellulose (8) + 0,8 GT Superabsorbent (3)	450 000 (als 2 %ige wäßrige Lösung)

		Viskosität der beschriebenen Kombination, gem. als 2 %ige wässrige Lsg. mPa.s
5		
10	19 1,7 GT Hydroxypropylstärke (vernetzt mit Epichlorhydrin 0,3 GT Superabsorbent (1)	13 500 (als 2 %ige wässrige Lösung)
15	20 1,7 GT Guar Gum (Guar-Endospermehl) + 0,3 GT Superabsorbent (3)	94 000 (als 2 %ige wässrige Lösung)
20	21 1,7 GT Hydroxypropylguar + 0,3 GT Superabsorbent (3)	61 000 (als 2 %ige wässrige Lösung)
25	22 1,7 GT Carboxymethylhydroxypropylguar 0,3 GT Superabsorbent (3)	44 000 (als 2 %ige wässrige Lösung)
30	23 1,7 GT Hydroxypropylguar 0,2 GT Superabsorbent (3) + 0,1 GT Naphthalinsulfinsäure-Formaldehyd Kondensationsprodukt Na-Salz	45 000 (als 2 %ige wässrige Lösung)
35	24 1,7 GT Guar gum, quaternär substituiert + 0,3 GT Superabsorbent (3)	starke Vergelung, nicht meßbar, wässrige Lösung)
40	25 1,4 GT Methylhydroxyethylcellulose (3) + 0,4 GT Superabsorbent (3) + 0,2 GT Melamin-Formaldehyd Kondensationsprodukt, sulfoniert, Na-Salz	73 000 (als 2 %ige wässrige Lösung)
45	26 1,4 GT Hydroxyethylcellulose + 0,4 GT Superabsorbent (3) + 0,2 GT Melamin-Formaldehyd Kondensationsprodukt, sulfoniert, NA-Salz	32 000 (als 2 %ige wässrige Lösung)
50	27 1,4 GT Carboxymethylhydroxyethylcellulose + 0,4 GT Superabsorbent (2) + 0,2 GT Melamin-Formaldehyd Kondensationsprodukt, sulfoniert, Na-Salz	4 500 (als 2 %ige wässrige Lösung)

			Viskosität der beschriebenen Kombination, gem. als 2 %ige wässrige Lsg. mPa.s	
5				
10	28	1,4 + 0,4 + 0,2	GT Methylhydroxypropylcellulose GT Superabsorbent (1) GT Melamin-Formaldehyd Kondensationsprodukt, sulfoniert, Na-Salz	39 000 (als 2 %ige wässrige Lösung)
15	29	1,4 + 0,4 + 0,2	GT Ethylhydroxyethylcellulose GT Superabsorbent (1) GT Melamin-Formaldehyd Kondensationsprodukt, sulfoniert, Na-Salz	14 300 (als 2 %ige wässrige Lösung)
20	30	1,0 + 0,4 + 0,2	GT Xanthangum GT Superabsorbent (1) GT Melamin-Formaldehyd Kondensationsprodukt, sulfoniert, Na-Salz	15 700 (als 2 %ige wässrige Lösung)
25	31	1,0 + 0,8 + 0,2	GT Hydroxypropylstärke GT Superabsorbent (1) GT Melamin-Formaldehyd Kondensationsprodukt, sulfoniert, Na-Salz	7 400 (als 2 %ige wässrige Lösung)
30	32	1,4 + 0,4 + 0,2	GT Methylhydroxyethylcellulose (9) GT Superabsorbent (3) GT Naphthalinsulfonsäure-Formaldehyd Kondensationsprodukt Ca-Salz	102 000 (als 2 %ige wässrige Lösung)
35	33	1,4 + 0,4 + 0,2	GT Hydroxyethylcellulose GT Superabsorbent (3) GT Naphthalinsulfonsäure-Formaldehyd Kondensationsprodukt Ca-Salz	63 500 (als 2 %ige wässrige Lösung)
40	34	1,4 + 0,4 + 0,2	GT Guar Gum (Guar-Endospermehl) GT Superabsorbent (3) GT Naphthalinsulfonsäure-Formaldehyd Kondensationsprodukt Ca-Salz	70 000 (als 2 %ige wässrige Lösung)
45	35	1,4 + 0,4 + 0,2	GT Hydroxypropylguar GT Superabsorbent (3) GT Naphthalinsulfonsäure-Formaldehyd Kondensationsprodukt Ca-Salz	55 800 (als 2 %ige wässrige Lösung)
50	36	1,4 + 0,4 + 0,2	GT Xanthangum GT Superabsorbent (3) GT Naphthalinsulfonsäure-Formaldehyd Kondensationsprodukt Ca-Salz	14 600 (als 2 %ige wässrige Lösung)

5
10
15
20
25
30
35
40
45
50

Viskositätsmessungen Superabsorbent in Wasser bzw. Superabsorbent + Polykondensationsprodukte
ohne Verwendung von Derivaten natürlicher Polymere

	a GT	b GT	c GT	d GT	e GT	f GT	g GT	h GT	i GT	j GT	k GT
Superabsorbent (1)	0,2	0,2	0,2	0,4	0,4	0,4	0,6	0,6	0,6	0,4	0,4
Polykondensations- produkt aus Naph- thalinsulfonsäure +Formaldehyd, Na- Salz od. Ca-Salz	-	0,2	-	-	0,2	0,4	-	0,2	-	0,1	-
Polykondensations- produkt aus Melan- min+Formaldehyd, sulfoniert, Na-Salz	-	-	0,2	-	-	0,2	-	-	0,2	-	0,1
Wasser	99,8	99,6	99,6	99,6	99,4	99,4	99,4	99,4	99,2	99,5	99,5
Viskosität gem. mit Brookfield RV 20 UpM, 25 °C RT	3200	60	55	12000	200	185	20000	4000	4000	1500	1400
Bemerkungen zum Aussehen der Proben:	gelige Masse nicht fließ- fähig	klar, farb- lich, klar, fließ- fähig	gelige Masse nicht fließ- fähig	klar, farb- lich, klar, fließ- fähig	gelige Masse nicht fließ- fähig	klar, farb- lich, klar, fließ- fähig	gelige Masse nicht fließ- fähig	klar, farb- lich, klar, fließ- fähig	klar, farb- lich, klar, fließ- fähig	klar, farb- lich, klar, fließ- fähig	

Ergebnisse der Viskositätsmessungen (Brookfield RV, 20 UPM, 25 °C RT)

Nr.	Kombinationen, bestehend aus:	Viskosität der beschriebenen Kombination, gem. als 1 %ige wäßrige Lsg. mPa·s	Viskosität der Methylhydroxyethylcellulose als 1 %ige wäßrige Lsg. mPa·s
a	1,7 GT Methylhydroxyethylcellulose + 0,3 GT Superabsorbent (1)	—	29 300 mPa·s (als 1 %ige wäßrige Lösung)
b	1,7 GT Methylhydroxyethylcellulose + 0,2 GT Superabsorbent (1) + 0,2 GT Naphthalinsulfonsäure-Formaldehyd Kondensationsprodukt Na-Salz	—	26 000 mPa·s (als 1 %ige wäßrige Lösung)
c	Methylhydroxyethylcellulose ohne Zusätze	2 400	—

Beispiele für erfindungsgemäße Baustoffprodukte

5 1. Pastöser Fliesenkleber

		a (Ver- gleichs- probe)	b	c	d
10	Komponenten	GT	GT	GT	GT
15	Füllstoffgemisch, bestehend aus feingemahlenem Calcium carbonat und Glimmermehl	67	67	67	67
20	Bentonit	1	1	1	0,8
25	Hydroxyethylcellulose, Viskositätsstufe 100 000 mPa.s (2%ige wässrige Lösung)	0,68	0,4	0,30	0,30
30	Superabsorbent (1)	-	0,2	0,25	0,30
35	Polykondensationsprodukt, Basis Naphthalinsulfonsäure-Formaldehyd-Alkalosalz	-	-	0,05	-
40	Wasser	20-25	20-25	20-25	20-25
45	Kunststoffdispersion (Basis Styrol/Acrylat)	10	10	10	10
50	Entschäumer	0,1	0,1	0,1	0,1
	Konservierungsmittel	0,15	0,15	0,15	0,15
	Aminomethylpropanol (als Alkalisierungsmittel)	0,1	0,1	0,1	0,1
	Abbrutschverhalten von Steinzeugfliesen (10x10 cm) auf Beton (mm)	2-3	1-2	2-3	0
	klebeoffene Zeit (min) geprüft mit Steinzeugfliesen (5x5 cm) auf Beton				
	Belastg. d. Fliese mit 1 kg	20	25	25-30	20-25
	Belastg. d. Fliese mit 2 kg	30	35	35-40	30-35

2. Pastöse Spachtelmasse (Ready mix joint compound)

	a	b	c	d
Füllstoffgemisch (feingemahlenes Calciumcarbonat 0 - 20 µm)	58	58	58	58
Feingemahlener Glimmer (Mica)	4	4	4	4
Attapulgit, feingemahlen (als mineralischer Verdicker)	2,5	-	2,5	-
Methylhydroxyethylcellulose od. Methylhydroxypropylcellulose Visk.-Stufe 15000-60000 mPa.s (2%ige wäBr. Lösg)	0,50	0,25	0,40	0,30
Hydroxyethylcellulose Visk.-Stufe 15000-60000 mPa.s (2%ige wäßrige Lösung)	-	-	0,10	-
Superabsorbent (1)	-	0,25	-	0,20
Wasser	30-35	30-35	30-35	30-35
Kunststoffdispersion (mit 10 % Dibutylphthalat plastifiziertes Polyvinylacetat)	4-6	4-6	4-6	4-6
Entschäumer	0,1	0,1	0,1	0,1
Konservierungsmittel	0,1	0,1	0,1	0,1
Propylenglykol	1,0	1,0	1,0	1,0
Konsistenz der Masse und Verarbeitbarkeit	etwas zäh klebrig, dick stark nach	leicht verarbeitbar, kein Nachdicken der pastösen Masse	leichter verarbeitbar als a, klebt weniger, starke Nachdickung der pastösen Masse	leicht verarbeitbar, kein Nachdicken der pastösen Masse

Fortsetzung der Tabelle: Pastöse Spachtelmasse

5

	a	b	c	d	
10	Schwindverhalten der erhärteten Masse auf Gipskartonplatten	starke Schwindung, Rißbildung in der erhärteten Masse	Schwindung reduziert, kaum Risse	starke Schwindung, zu viele Risse in der erhärteten Masse	keine Schwindung kaum Rißbildung in der erhärteten Masse
15					
20					

25

30

35

40

45

50

55

3. Pulverspachtelmasse (ohne Gipszusatz)

		a	b	c	d
5	Füllstoffgemisch (aus fein-gemahlenem Calciumcarbonat, Glimmer, Talcum)	92-94	92-94	92-94	92-94
10	Bentonite	0,6-1	0,6-1	0,5	-
15	Kunststoffdispersionspulver (Copolymer von Vinylacetat/Ethylen oder Versaticester)	3-6	3-6	3-6	3-6
20	Polyvinylalkohol (nieder-molekular)	0,4-0,8	0,4-0,8	0,4-0,8	0,4-0,8
25	Methylhydroxyethylcellulose o. Methylhydroxypropylcellulose Visk.-Stufe 10000-100000 mPa.s (2%ige wäsr. Lösung)	0,60	0,24	0,20	0,35
30	Carboxymethylhydroxyethyl-cellulose Visk.-Stufe 3000-10000 mPa.s (2%ige wäsr. Lösung)	-	0,30	0,30	-
35	Superabsorbent (1)	-	0,06	0,1	0,25
40	Zusatz von Wasser/100 g Plv.-Mischung	45-50	45-50	45-50	45-50
45	Konsistenz u. Verarbeitbarkeit der mit Wasser ange-mischten Masse	gut, wenig struktur gebend	gut, leichte Struk-turver-besserung	sehr gut deut-liche Struktur verbesserung der Masse	sehr gute Struktur und Stand-festig-keit

45

50

55

Fortsetzung Tabelle Pulverspachtelmasse ...

		a	b	c	d
5	Konsistenzstabilität der mit Wasser angemischten Masse	allmählich nachdickend (nach 7 Tagen)	kaum Nachdickung	keine Nachdickung	keine Nachdickung
10	Schwindverhalten und Rißbildung auf Gipskartonplatten	starke Rissbildung	geringere Rissbildung	kaum Schwindung kaum Rissbildung	kaum Schwindung keine Rissbildung
15					
20					

Die Verwendung der Polykondensationsprodukte in den beschriebenen Kombinationen aus Derivaten natürlicher Polymere mit Superabsorbents führt zu klaren, überwiegend noch giessfähigen Polymerlösungen. 25 Besonders vorteilhaft wirken sich hierbei Zusätze der Melamin-Formaldehyd Kondensationsprodukte aus, wodurch völlig klare und farblose Lösungen entstehen. Die Lösungen von natürlichen Polymeren zeigen von Natur aus in vielen Fällen eine mehr oder minder stark ausgeprägte Trübung, die durch Zugabe der Superabsorbents und Melamin-Formaldehyd-Kondensationsprodukte beseitigt wird. Dieser optische Effekt bedeutet für natürliche Polymere eine Qualitätsverbesserung bei denjenigen Anwendungen, für die Klarlöslichkeit der Polymere in Wasser erforderlich ist.

Patentansprüche

1. Baustoffprodukte enthaltend eine Mischung aus
 - 35 mindestens 10 Gew.-%, insbesondere 10 bis 99 Gew.-%, eines wasserlöslichen Derivates, natürlichen Polymeren,
 - b) 1 bis 89 Gew.-% eines Alkali- oder Ammoniumsalzes eines vernetzten, gegebenenfalls mit Stärke gepropften Polyacrylats
 - c) 0 bis 60 Gew.-% eines wasserlöslichen Alkali- oder Erdalkalisalzes von Arylsulfonsäure- 40 Formaldehyd-Kondensationsprodukten oder eines sulfonsäuremodifizierten Polykondensationsprodukts aus Melamin und Formaldehyd.
2. Baustoffprodukte nach Anspruch 1 enthaltend eine Mischung aus 40 bis 90 Gew.-% der Komponente a), 5 bis 60 Gew.-% der Komponente b) und 1 bis 40 Gew.-% der Komponente c).
- 45 3. Baustoffprodukte nach Anspruch 1 enthaltend 0,01 bis 2, vorzugsweise 0,1 bis 0,5 Gew.-%, bezogen auf die Trockenmasse, der Mischung der Komponenten a), b) und c).

Patentansprüche für folgenden Vertragsstaat : ES

- 50 1. Baustoffprodukte enthaltend eine Mischung aus
 - mindestens 10 Gew.-%, bevorzugt 10 bis 99 Gew.-%, eines wasserlöslichen Derivates, natürlichen Polymeren,
 - b) 1 bis 89 Gew.-%, bevorzugt 5 bis 60 Gew.-% eines Alkali- oder Ammoniumsalzes eines vernetzten, gegebenenfalls mit Stärke gepropften Polyacrylats
 - c) 0 bis 60 Gew.-%, bevorzugt 1 bis 40 Gew.-%, eines wasserlöslichen Alkali- oder Erdalkalisalzes von Arylsulfonsäure-Formaldehyd-Kondensationsprodukten oder eines sulfonsäuremodifizierten Polykondensationsprodukts aus Melamin und Formaldehyd.

2. Baustoffprodukte nach Anspruch 1 enthaltend eine Mischung aus 40 bis 90 Gew.-% der Komponente a), 5 bis 60 Gew.-% der Komponente b) und 1 bis 40 Gew.-% der Komponente c).
3. Baustoffprodukte nach Anspruch 1 enthaltend 0,01 bis 2, vorzugsweise 0,1 bis 0,5 Gew.-%, bezogen 5 auf die Trockenmasse, der Mischung der Komponenten a), b) und c).
4. Verfahren zur Herstellung von Baustoffprodukten enthaltend eine Mischung aus 10 a) mindestens 10 Gew.-%, bevorzugt 10 bis 99 Gew.-% eines wasserlöslichen Derivates, natürlichen Polymeren,
b) 1 bis 89 Gew.-%, bevorzugt 5 bis 60 Gew.-% eines Alkali- oder Ammoniumsalzes eines vernetzten, gegebenenfalls mit Stärke gepropften Polyacrylats
c) 0 bis 60 Gew.-%, bevorzugt 1 bis 40 Gew.-%, eines wasserlöslichen Alkali- oder Erdalkalisalzes von Arylsulfonsäure-Formaldehyd-Kondensationsprodukten oder eines sulfonsäuremodifizierten Poly-
kondensationsprodukts aus Melamin und Formaldehyd,
15 dadurch gekennzeichnet, daß dem Baustoffprodukt die pulvelförmigen oder granulatförmigen Komponenten a), b) und c) einzeln zugemischt werden oder die Komponenten a), b) und c) zunächst für sich allein gemischt werden und diese Mischung dann zu dem Baustoffprodukt gegeben wird.
5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponenten a), b) und c) während der 20 Herstellung durch intensives Vermischen oder Verkneten vor oder nach dem Trocknungsprozeß bei der Herstellung der jeweiligen Komponenten miteinander gemischt werden.
6. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß den Baustoffprodukten 0,01 bis 2, vorzugsweise 0,1 bis 0,5 Gew.-%, bezogen auf die Trockenmasse, der Mischung der Komponenten a), b) und 25 gegebenenfalls c) zugemischt werden.

30

35

40

45

50

55